

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-011439

(43)Date of publication of application : 22.01.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/028
H01L 21/027
H05K 3/06

(21)Application number : 03-224379

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 04.09.1991

(72)Inventor : FUJIKURA SADA O
IWASAKI MASAYUKI
WAKATA YUICHI

(30)Priority

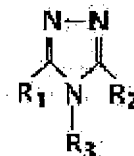
Priority number : 02242977 Priority date : 13.09.1990 Priority country : JP

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

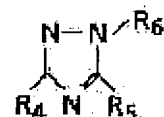
(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress reddening, a remainder of development and deterioration of sensitivity generating at the time of storing metallic plates in a laminated state, to enhance sensitivity, and to improve adhesion to a metal plate by incorporating a specified compound.

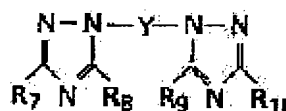
CONSTITUTION: The photopolymerizable composition contains a polymer binder having carboxylic groups, a photopolymerizable monomer, a photopolymerization initiator system, and a kind of compound represented by formula I-III in which each of R₁-R₁₀ is H, 6-10 C aryl group, or the like; Y is 1-10 C alkylene group, 6-12 C arylene group, and it may be substituted by a morpholino or the like, and/or a divalent bonding group like piperazine or COO group or the like may be inserted into it. The polymer binder having carboxylic groups has a weight average molecular weight of, preferably, 4×10^4 - 8.5×10^4 .



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.08.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-11439

(43)公開日 平成5年(1993)1月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 1	7124-2H		
	5 1 2	7124-2H		
7/027	5 0 2	9019-2H		
7/028		9019-2H		
		7352-4M		
		H 0 1 L 21/ 30		3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数4(全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-224379

(22)出願日 平成3年(1991)9月4日

(31)優先権主張番号 特願平2-242977

(32)優先日 平2(1990)9月13日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 藤倉 貞雄

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 岩崎 政幸

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 若田 裕一

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 光重合性組成物

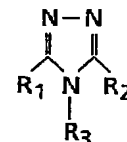
(57)【要約】

【目的】 アルカリ水溶液で現像可能な光重合性組成物を金属板に積層した状態で保存したときに発生する赤変、現像残り及び感度低下を抑制し、高感度で金属板への密着性の良い光重合性組成物を提供する。

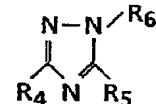
【構成】 光重合性組成物が、(1)カルボキシル基含有高分子結合剤、(2)光重合可能なモノマー、(3)光重合開始剤系、及び(4)下記一般式(I)、一般式(II)もしくは一般式(III)で表される化合物の少なくとも一種を含有し、かつアルカリ水溶液で現像可能である。

【化1】

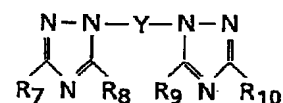
一般式(I)



一般式(II)



一般式(III)

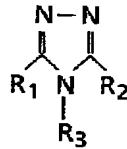


【特許請求の範囲】

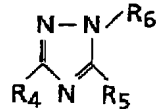
【請求項1】 (1) カルボキシル基含有高分子結合剤、(2) 光重合可能なモノマー、(3) 光重合開始剤系、及び(4) 一般式(Ⅰ)、一般式(ⅠⅠ)もしくは一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするアルカリ水溶液中で現像可能な光重合性組成物。

【化1】

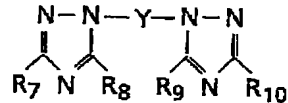
一般式(Ⅰ)



一般式(Ⅱ)



一般式(Ⅲ)



ここで、

R₁~R₁₀: H、NR₂、OR、SR、COOR、CN、ハロゲン、NO₂、CHO、SO₃R、RCONHNH、RSO₂NH、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアミノアルキル基、炭素数1~10のヒドロキアルキル基、炭素数1~10のカルボキシャルキル基、炭素数7~20のアラルキル基もしくはモルホリノ基、

R: H、炭素数1~10のアルキル基もしくは炭素数6 30 ~10のアリール基、

但し、R₁~R₁₀は同じでも異なってもよい。

Y: 炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~12のアリーレン基、炭素数7~25のアラルキレン基で、NHR、NR₂、OR、SR、COOR、CN、ハロゲン、NO₂、CHO、SO₃R、RCONHNH、RSO₂NHもしくはモルホリノ基で置換されていても良く、及び/またはピペラジン残基、COO、NR、SO₂、SO₂NR、O、S、CONR、CONHCOもしくは 40 COONRで表される2価の連結基を途中に介しても良い、を表す。

【請求項2】 請求項1において、該カルボキシル基含有高分子結合剤の重量平均分子量が4~8、5万であることを特徴とする光重合性組成物。

【請求項3】 請求項2において、該カルボキシル基含有高分子結合剤がメタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジルおよびアクリル酸-2-エチルヘキシル共重合体であることを特徴とする光重合性組成物。

【請求項4】 請求項1において、該光重合開始剤系が 50

ロフィン2量体を含有することを特徴とする光重合組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プリント基板作成用ドライフィルムフォトリソグ、フォトマスク、平版印刷版、樹脂凸版などの用途に好適な、金属板に積層した状態での保存安定性に優れたアルカリ現像可能な光重合性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年のプリント基板作成等の分野において、ドライフィルムレジストが広く使用されている。ドライフィルムレジストのアルカリ水溶液処理を可能にするために、ドライフィルムレジストの組成として、従来よりカルボキシル基を有する高分子結合剤を用いることが広く知られている。

【0003】 しかし、カルボキシル基を有する高分子結合剤を用いた場合、レジストを銅張積層板に積層したのち経時すると、現像後に現れる未露光部の銅板の表面が赤褐色に変色(いわゆる赤変)したり、現像残り(あるいはスカム)が発生しやすい。この現象は、経時時間とともに増大する傾向にある。しかし、実際の使用に際しては、レジストを銅張積層板に積層したのち数日間放置されるようなことも行われている。赤変や現像残りの発生は、しばしばエッチング残りやメッキ膜剥がれを引き起こす原因となるため重大な問題である。

【0004】 従来より赤変、あるいは現像残りの発生を防止するために光重合系への添加剤等が提案されてきた。例えば、特公昭58-22486号、特開昭61-194438各号明細書においてクエン酸、マロン酸等の低分子量カルボン酸が提案されている。確かに、これらのカルボン酸を添加することにより、赤変や現像残りを低下させることが可能である。しかし、添加量が少ない場合には十分な効果が得られず、十分な効果を得るために多量に添加すると、感度低下やレジストの耐アルカリ性の低下をもたらす点で赤変防止剤としては未だ十分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、アルカリ水溶液中で現像可能な光重合性組成物を金属板に積層した状態で保存したときに発生する赤変、現像残り及び感度低下を抑制し、高感度で金属板への密着性の良い光重合性組成物を提供することを目的とする。

【0006】

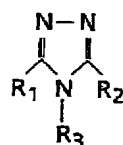
【課題を解決するための手段】 本発明者等は、種々の検討を重ねた結果、上記の目的を達成する光重合性組成物を見出した。即ち、本発明の目的は、(1) カルボキシル基含有高分子結合剤、(2) 光重合可能なモノマー、(3) 光重合開始剤系、及び(4) 一般式(Ⅰ)、一般式(ⅠⅠ)もしくは一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化

合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするアルカリ水溶液で現像可能な光重合性組成物により達成された。

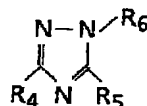
【0007】

【化2】

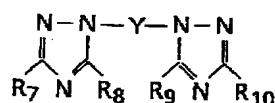
一般式(I)



一般式(II)



一般式(III)



【0008】ここで、

R₁~R₁₀: H、NR₂、OR、SR、COOR、CN、ハロゲン、NO₂、CHO、SO₃R、RCONHNH、RSO₂NH、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアミノアルキル基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、炭素数1~10のカルボキシアルキル基、炭素数7~20のアラルキル基もしくはモルホリノ基、

R: H、炭素数1~10のアルキル基もしくは炭素数6~10のアリール基、但し、R₁~R₁₀は同じでも異なってもよい。

Y: 炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~12のアリーレン基、炭素数7~25のアラルキレン基で、NHR、NR₂、OR、SR、COOR、CN、ハロゲン、NO₂、CHO、SO₃R、RCONHNH、RSO₂NHもしくはモルホリノ基で置換されていても良く、及び/またはピペラジン残基、COO、NR、SO₂、SO₂NR、O、S、CONR、CONHCOもしくはCOONRで表される2価の連結基を途中に介しても良い、を表す。

【0009】これらの効果の理由は明確ではないが、以下のように考えられる。即ち、赤変を防止する効果については、一般式(I)、(II)もしくは(III)に示した特定の構造を有する化合物が大きな金属板との相互作用を有し、かつアルカリ現像液で容易に除去されることに起因するものと思われる。

【0010】本発明の光重合性組成物に用いられるカルボキシ基含有高分子結合剤は、広範な種類の合成、半合成、天然の高分子物質の中から次の条件を満足するものが用いられる。即ち、非ガス状エチレン性不飽和化合物、光重合開始剤系との相溶性が良好で、塗布液の調製から、塗布、乾燥にいたる製造工程、および得られる混合物の保存中に脱混合を起こさないこと、本発明の使用

法に応じた性質、例えば、テンティング用フォトレジストに用いる場合には結合剤の強度、延伸性、耐摩耗性、耐薬品性などが適当であること、さらに、結合剤の分子量、分子間力、硬さ、軟化温度、結晶性、破壊伸度などが適切なことである。

【0011】結合剤の具体例を挙げると、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基など)との共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸、スチレンと無水マレイン酸などの不飽和二塩基酸無水物との共重合体、および該ポリマーとアルコール類との反応物、セルロースの多塩基酸無水物との反応物などがある。上記のポリマーのうち、本発明の結合剤として特に好適に用いられるものは、スチレン/無水マレイン酸共重合体、特開昭60-258539号明細書記載のメタクリル酸メチル/メタクリル酸/メタクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸ベンジル四元共重合体、特公昭55-38961号明細書記載のスチレン/マレイン酸モノ-*n*-ブチルエステル共重合体、特公昭54-25957号明細書記載のスチレン/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸の四元共重合体、特開昭52-99810号明細書記載のメタクリル酸ベンジル/メタクリル酸共重合体、特公昭58-12577号明細書記載のアクリロニトリル/メタクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸の三元共重合体、および特公昭55-6210号明細書記載のメタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリル酸の三元共重合体とイソプロパノールで一部分エステル化したスチレン/無水マレイン酸共重合体の2種などである。

【0012】これらの結合剤は、単独で結合剤として用いてもよいが、相溶性が良好で、塗布液の調製から、塗布、乾燥にいたる製造工程、および得られる混合物の保存中に脱混合を起こさないポリマーを2種以上適当な比率で混合して結合剤として用いてもよい。結合剤として用いられる高分子物質の分子量はポリマーの種類によって広範な値をとりうるが、一般的には、5,000~2,000,000、好ましくは、10,000~200,000、更に好ましくは、40,000~85,000の範囲のものが本発明に好適に用いられる。分子量が5,000未満では、光重合して得られたレジストの力学的強度が不十分となり、2,000,000以上では現像性が悪化するため、本発明の目的には適さない。結合剤の量は、光重合性組成物の固形分に対して好ましくは40~90wt%、より好ましくは50~70wt%である。40wt%未満では、光重合組成物の流動性が高すぎてクリープ現象を起こしやすくなり、また90wt%を越えると露光部と未露光部との溶解性の差が小さくなりすぎるため良好な画質が得られないため、いずれも本発明の目的には適さない。

【0013】本発明に用いることのできる光重合性モノ

20

30

40

50

マーとしては、以下のものがある。例えば、特開昭60-258539号、特願平1-91247号明細書に記載されているような、公知の(メタ)アクリル酸エステルを挙げることができる。具体的には、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ドデカプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート等のポリオール(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。(メタ)アクリルアミド類としては、メチレンビス(メタ)アクリルアミドのほか、エチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、ビス(2-アミノプロピル)アミン、ジエチレントリアミンジアミン、フェニレンジアミン、ジアミノ安息香酸などから誘導されるポリ(メタ)アクリルアミドがある。アリル化合物としては、例えば、フタル酸、マロン酸等のジアリルエステル、ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシジスルホン酸等のジアリルエステルなどがある。ビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、1, 3, 5-トリ-β-ビニルオキシエトキシベンゼンなどがある。ビニルエステル類としては、コハク酸ジビニル、アジピン酸ジビニルなどがある。ステレン化合物としては、ジビニルベンゼン、p-アリルスチレンなどがある。更に、少なくとも二つの水酸基を有するポリオール化合物と、やや過剰の少なくとも二つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物とを反応させて得られた反応生成物に、少なくとも一つの水酸基と少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応させて得られる、少なくとも二つのエチレン性不飽和基を有する多官能ウレタン化合物も本発明に好適に用いることができる。

【0014】光重合性モノマーの量は光重合性組成物の固形分の10~60wt%、好ましくは25~50wt%の範囲で用いられる。10wt%未満では、露光部と未露光部との溶解性の差が小さすぎるため、良好な画質が得られず、60wt%を越えると、光重合性組成物の流動性が高すぎてクリープ現象を起こしやすいので本発明の目的には適合しない。

【0015】本発明に使用できる好適な光重合開始剤と

しては、約300~800nm、より好ましくは330~500nmの範囲に少なくとも約50の分子吸光係数を有する成分を少なくとも1種含有していることが好ましい。例えば、芳香族ケトン類、ロフィン2量体、ベンゾインおよびベンゾインエーテル類、ポリハロゲン類およびこれらの2種以上の組合せなどがある。これらの具体例として、以下の化合物を挙げることができる。

【0016】芳香族ケトン類としては、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル、アントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、キサントン、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、フルオレノン、アクリドンなどがある。

【0017】ロフィン2量体として好適に用いられるものとしては、前記の特公昭45-37377号、特公昭48-38403号、特開昭56-35134号、特願昭63-200605号各明細書に記載されているものなどが挙げられる。例えば、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体などがある。

【0018】ベンゾインおよびベンゾインエーテル類としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテルなどがある。

【0019】ポリハロゲン化合物としては、例えば、四臭化炭素、フェニルトリプロモメチルフェニルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトン、および、特開昭53-133428号、特公昭57-1819号、特公昭57-6096号、米国特許第3615455号各明細書に記載の化合物がある。特に好ましい例としては、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2, 4-ジエチルチオキサントン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとの組合せ、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンとフェニルトリプロモメチルフェニルスルホンとの組合せなどが挙げられる。

【0020】光重合開始剤系の含有量は、光重合性組成物の固形分に対して、好ましくは0.1~20wt%、より好ましくは0.2~10wt%である。0.1wt%未満では、感度が不足し、20wt%を越えると光重

合性組成物の膜物性に悪影響を及ぼすため、本発明の目的には適合しない。

【0021】本発明で好適に用いられる化合物としては、式(1)もしくは(11)で表される1, 2, 4-トリアゾール類で、置換基が全てHの1, 2, 4-トリアゾールのほかに、アルキル・アリール置換トリアゾール類、(メタ)アクリロイルオキシアルキル置換トリアゾール類、ハロゲントリアゾール類、アミノトリアゾール類、トリアゾールカルボン酸類、ヒドロキシトリアゾールの互変異性体である1, 2, 4-トリアゾロン類、メルカプトトリアゾール類、更に一般式(111)で表される1, 2, 4-トリアゾール類の縮合物などがある。

【0022】アルキル・アリール置換トリアゾール類としては、1-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、3, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾール、3, 5-ジエチル-1, 2, 4-トリアゾール、1-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、3-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、1, 5-ジフェニル-1, 2, 4-トリアゾール、1, 3-ジフェニル-1, 2, 4-トリアゾール、3, 5-ジフェニル-1, 2, 4-トリアゾール、1, 3, 5-トリフェニル-1, 2, 4-トリアゾールがある。

【0023】ハロゲントリアゾール類としては、3-クロロ-1, 2, 4-トリアゾール、3-ブromo-1, 2, 4-トリアゾール、3-ヨード-1, 2, 4-トリアゾール、3-クロロ-1-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、3-クロロ-4-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、5-クロロ-3-メチル-4-フェニル-1, 2, 4-トリアゾールなどがある。

【0024】アミノトリアゾール類としては、1-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-3-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-3, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-(β -アミノエチル)-1, 2, 4-トリアゾール、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾールなどがある。

【0025】メルカプトトリアゾール類としては、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-メチル-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 5-ジフェニル-1, 2, 4-トリアゾール、5-(p -アミノフェニル)-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールなどがある。

【0026】トリアゾールカルボン酸類としては、1, 2, 4-トリアゾール-3(5)-カルボン酸、1-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボン酸、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル-酢酸、1-フェ

ニル-1, 2, 4-トリアゾール-3, 5-ジカルボン酸、1-(p -アミノフェニル)-5-オキシ1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボン酸エチル、5-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボン酸、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-3, 5-ジカルボン酸などがある。

【0027】ヒドロキシトリアゾールの互変異性体である1, 2, 4-トリアゾロン類としては、1, 2, 4-トリアゾロン、1, 2, 4-トリアゾール-3-オン、5-メチル-1, 2, 4-トリアゾール-3-オン、1-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール-3-オン、1-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール-5-オン-3-カルボン酸などがある。

【0028】縮合物としては、1, 2, 4-トリアゾール-ホルムアルデヒド縮合物、1, 2, 4-トリアゾール-ホルムアルデヒド-ピペラジン縮合物、1, 2, 4-トリアゾール- α , ω -ジブromアルカン縮合物、1, 2, 4-トリアゾール-ビスフェノールA縮合物などがある。

【0029】特に好ましいものは、アミノトリアゾール類、トリアゾールカルボン酸類、トリアゾロン類、1, 2, 4-トリアゾール-ホルムアルデヒド-ピペラジン縮合物である。

【0030】これらの化合物は、それぞれ単独で用いてもよいが、2種以上の化合物を併用してもよい。一般式(1)、一般式(11)もしくは一般式(111)で表される化合物の量は、光重合性組成物の固形分の0.1~10wt%、好ましくは0.2~5wt%の範囲である。0.1wt%未満では、赤変を防止する効果が弱くなり、10wt%を越えると、レジスト性が低下し、エッチングやメッキに耐えられなくなるため、本発明の目的には適合しない。

【0031】本発明の光重合性組成物は、前述のごとく、カルボキシル基含有高分子結合剤、光重合開始剤(系)、一般式(1)、一般式(11)もしくは一般式(111)で表される化合物、及び光重合性モノマーから成るが、必要に応じて、熱重合禁止剤、可塑剤、色素、変色剤、密着促進剤等を併用してもよく、これによって目的とするフォトレジスト、樹脂凸版、平版印刷版、フォトマスク等を広範に調製できる。

【0032】熱重合禁止剤は、光重合性組成物の熱的な重合や経時的な重合を防止するために添加するもので、これにより光重合性組成物の調製時や金属板に積層して使用するまでの保存時の化学的な安定性を高めることができる。熱重合禁止剤の例としては、 p -メトキシフェノール、ハイドロキノン、ベンゾキノン、 o -トルキノン、 p -トルキノン、 t -ブチルカテコール、ピロガロール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-メトキシ2-ヒドロキシベンゾフェノン、塩化第一銅、フェノチアジン、フロラニル、クロラニル、ナフチルアミン、ピリ

ジン、p-トルイジン、 β -ナフトール、2, 6-ジ-
t-ブチル-p-クレゾール、ニトロベンゼン、ジニト
ロベンゼン、ピクリン酸、N-ニトロソフェニルヒドロ
キシルアミオンのアルミニウム塩もしくはアンモニウム
塩、メチレンブルー有機銅、サリチル酸メチル、アリー
ルフォスファイト等が挙げられる。熱重合禁止剤の好ま
しい添加量は、光重合性組成物の固形分に対して、0.
001~10wt%、より好ましくは、0.01~3wt
%である。0.001wt%未満では、熱安定性が劣
り、10wt%を越えると感度が低下する。

【0033】可塑剤は、光重合性組成物の光硬化前後の
膜質やその他の物性、感光性等を調整するために添加す
る。可塑剤の例としては、フタル酸ジブチル、フタル酸
ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジアリル等
のフタル酸エステル類、トリエチレングリコールジアセ
テート、テトラエチレングリコールジアセテート等のグリ
コールエステル類、p-トルエンスルホンアミド、ベン
ゼンスルホンアミド、N-n-ブチルベンゼンスルホン
アミド等の酸アミド類、アジピン酸ジイソブチル、ア
ゼライン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル等の脂肪族
2塩基酸エステル類、クエン酸トリブチル、グリセリン
トリアセテート、ラウリン酸ブチル4, 5-ジエポキシ
シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジオクチルなど
が挙げられる。可塑剤の好ましい添加量は、光重合性組
成物の固形分の0.001~50wt%であり、より好
ましくは、0.01~20wt%である。50wt%を
越えると現像性や画質に悪影響を及ぼす。

【0034】色素は、光重合性組成物の着色のために添
加される。色素の例としては、マラカイトグリーン、メ
チルグリーン、ブリリアトグリーン、メチルバイオレット
30 クリスタルバイオレット、エチルバイオレット、ピ
クトリアピュアブルーBOH、オイルブルー#603

(オリエント化学工業株式会社製)、エオシン、エリス
ロシンB、ローズベンガル、ローダミンB、ローダミン
6G、2, 7-ジクロロフルオレセイン、フェノールフ
タレイン、アリザリンレッドS、チモールフタレイン、
キナルジンレッド、メタニルイエロー、チモールスルホ
フタレイン、ジフェニルトリアゼン、キシレノールブル
ー、メチルコンゴレッド、ジフェニルチオカルバゾン、
パラメチルレッド、コンゴレッド、ベンゾブルプリン
4B、 α -ナフチルレッド、ナイルブルーA、フェナセ
タリン、パラフクシン、ベシックフクシン等を挙げ
ることができる。色素の好ましい添加量は、光重合性組
成物の固形分の0.001~10wt%、より好ましくは
0.1~5wt%である。10wt%を越えると、感度
に悪影響を与える。

【0035】変色剤は、光重合性組成物をフォトマスク
を通して光照射したときに可視像が得られるように添加
される。変色剤の例としては、前記の色素の他にジフェ
ニルアミン、ジベンジルアニリン、トリフェニルアミ
50

ン、ジエチルアニリン、ジフェニル-p-フェニレンジ
アミン、p-トルイジン、4, 4'-ビフェニルジアミ
ン、o-クロロアニリン、p, p', p''-ヘキサメチ
ルトリアミノトリフェニルメタン、p, p'-テトラメ
チルジアミノトリフェニルメタン、p, p', p''-
トリアミノトリフェニルカルビノール等が挙げられる。
変色剤の好ましい添加量は、光重合性組成物の固形分の
0.001~10wt%、より好ましくは0.01~5
wt%である。10wt%を越えると、感度低下やカブリ
を起こしやすい。

【0036】密着促進剤は、銅、ステンレス、陽極酸化
したアルミニウム、シリコン等の金属板等の表面への光
重合性組成物の密着性を高めるために添加する。密着促
進剤の例としては、特公昭50-9177号明細書に記載
されているベンズイミダゾール、ベンズチアゾール、
ベンズトリアゾール、特開昭53-702号明細書に記載
されている2-メルカプトベンズチアゾール、2-メル
カプトベンズイミダゾール、また、特開昭59-11
3432号、特開昭59-16501号、特開昭60-
12543号、特開昭60-12544号、特開昭61-
172139号各明細書に記載されている化合物を挙げ
ることができる。密着促進剤の好ましい添加量は、光
重合性組成物の固形分の0.001~10wt%、より
好ましくは0.01~5wt%である。10wt%を越
えたと現像残りの原因となる。

【0037】本発明の光重合性組成物は、基板にラミネ
ート・画像露光した後、未露光部を溶解除去（現像）す
ることにより、レジスト像を形成することができる。本
発明の光重合性組成物は、アルカリ水溶液により現像す
ることができる。現像液としては、例えば、水酸化ナト
リウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリ
ウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、アンモニア等の
0.1~10wt%の水溶液を用いることができるが、
場合によっては、アミン類、例えばブチルアミン、ヘキ
シルアミン、ベンジルアミン、アリルアミン等の1級ア
ミン、ジエチルアミン、ベンジルエチルアミン等の2級
アミン、トリエチルアミン等の3級アミン、エタノール
アミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、
2-アミノ-1, 3-プロパンジオール等のヒドロキシ
ルアミン、モルホリン、ピリジン、ピペラジン、ピペリ
ジン等の環状アミン、前記アミンの硫酸塩、炭酸塩、重
炭酸塩、アルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸塩等の塩基
性塩、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン
等のヒドロキシ塩等を使用することもできる。以下に、
実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明
はこれによって限定されるものではない。なお、「部」
は、特に断りのないかぎり、「重量部」を意味する。

【0038】

【実施例】

実施例1~20、比較例1~4

以下に示した素材を混合して均一な溶液を調製した。

【0039】

メタクリル酸メチル／メタクリル酸／アクリル酸2-エチルヘキシル／メタクリル酸ベンジル共重合体（モル比＝55／28／12／5，重量平均分子量＝79,000の35wt%溶液、溶媒はメチルエチルケトン／1-メトキシ-2-プロパノール＝2／1）	45部
ドデカプロピレングリコールジアクリレート	6.5部
テトラエチレングリコールジメタクリレート	1.5部
ポートルエンスルホンアミド	0.5部
4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン	0.05部
ベンゾフェノン	1.0部
2-（2'-クロロフェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体（25wt%ジクロロメタン溶液）	2.0部
トリプロメチルフェニルスルホン	0.1部
ロイコクリスタルバイオレット	0.1部
マラカイトグリーン	0.01部

【0040】このようにして得られた溶液に、本発明の一般式（I）、（II）もしくは（III）で表される化合物、および比較例として特開昭61-194438号明細書に記載されているクエン酸等（比較例2～4）

を、それぞれ表1～4に示した量だけ添加した。

【0041】

【表1】

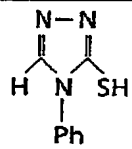
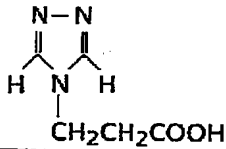
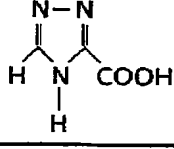
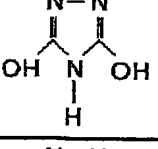
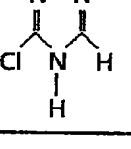
表1: 添加した化合物(1)

	化合物	添加量
実施例 1	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{N} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	0.05
実施例 2	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0.05
実施例 3	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	0.05
実施例 4	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0.05
実施例 5	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{N} \quad \text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0.05

【0042】

【表2】

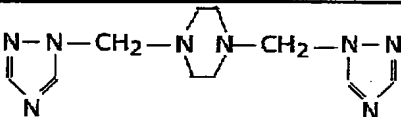
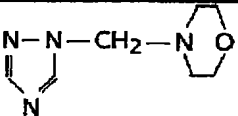
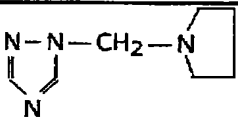
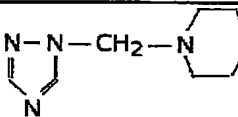
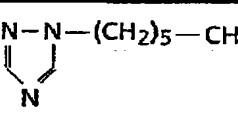
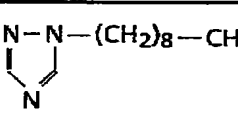
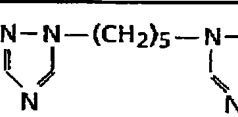
表2: 添加した化合物(2)

	化合物	添加量
実施例 6	 <chem>N#N=C(S)N=Cc1ccccc1</chem>	0.05
実施例 7	 <chem>N#N=C(N)N=Cc1ccccc1</chem>	0.05
実施例 8	 <chem>N#N=C(N)N=Cc1ccccc1</chem>	0.05
実施例 9	 <chem>N#N=C(O)N=Cc1ccccc1</chem>	0.05
実施例 10	 <chem>N#N=C(N)N=Cc1ccccc1</chem>	0.05

【0043】

【表3】

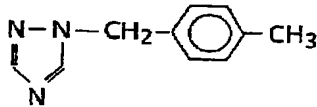
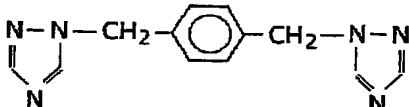
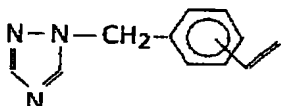
表3: 添加した化合物(3)

	化合物	添加量
実施例 11		0.05
実施例 12		0.05
実施例 13		0.05
実施例 14		0.05
実施例 15		0.05
実施例 16		0.05
実施例 17		0.05

【0044】

30 【表4】

表4: 添加した化合物(4)

	化合物	添加量
実施例 18		0.05
実施例 19		0.05
実施例 20		0.05
比較例 1	無し	—
比較例 2	クエン酸	0.05
比較例 3	クエン酸	0.5
比較例 4	マロン酸	0.5

【0045】更に攪拌・溶解させた後、各々の溶液を厚さ20 μ mのポリエチレンテレフタレート仮支持体上に塗布し、100℃で2分間乾燥して約40 μ m厚の感光性樹脂塗布膜を有する感材を得た。この感材を清浄化した銅張積層板(銅厚35 μ)上に105℃でそれぞれ2枚ずつ積層した。1枚は遮光して23℃65%RHの温湿度下に4日間静置した。残った1枚は、15分後に以下に述べる特性を有する2種類のネガ原稿を介して、5

kw超高圧水銀灯(オーク社(株)製HMW-532D)を用いて、種々の露光量で露光した。

【0046】・チャートA: ライン幅/スペース幅(L/S)=1/3、ライン幅=30 μ m~100 μ m(10 μ mステップ、各幅のラインは5本ずつある)

・チャートB: 富士ステップガイドP(濃度の段差は0.15)

【0047】露光15分後、1%炭酸ナトリウム水溶液(30℃)で40秒間スプレー現像したのち、20℃の水で40秒間水洗した。このようにして得られたA、B両原稿によるレジストパターンを目視、および光学顕微鏡で観察した。評価は以下に行った。

【0048】<感度>100mj/cm²で露光したときに得られたチャートBのパターンにおけるクリアー段数を感度とした。この方法では、段数が多いほど感度が高いことが判る。

<密着性>8段クリアー露光量の得られる露光量で露光

して得られたチャートAのパターンを観察し、5本のラインが全てよれたり剥がれたりせずに残っている最も細い線のライン幅を、密着性として記録した。この方法では、ライン幅が小さいほど密着性が高いことがわかる。

【0049】積層後の性能評価

積層した後、遮光して23℃65%RHの温湿度下に4日間静置したサンプルを前述同様に処理した。このサンプルについて以下の評価を行った。

<感度>前述同様。

<赤変>チャートAを用いて露光・現像して得られたパターンの非画像部の色を目視観察した。赤褐色化が進行していないものほど良い。

<エッチング性>赤変の観察を行ったのち、同サンプルをエッチング処理した。得られたサンプルの非画像部に銅が残っていないものが良い。

【0050】処理条件

液組成 : 塩化銅二水和物400g/l、35%塩酸100g/l

液温 : 45℃

スプレー圧 : 2.0kg/cm²

エッチング時間: 2.0分

水洗時間 : 2.0分

【0051】以上の評価結果を表5に示した。

【0052】

【表5】

表5: 評価結果

	感度(段)		密着性 (μm)	赤変	エッチング 性
	積層後 15分	積層後 4日			
実施例 1	9	9	40	無し	良好
実施例 2	9	9	40	無し	良好
実施例 3	9	9	40	無し	良好
実施例 4	9	9	40	無し	良好
実施例 5	9	9	40	無し	良好
実施例 6	9	9	40	無し	良好
実施例 7	9	9	40	無し	良好
実施例 8	9	9	40	無し	良好
実施例 9	9	9	40	無し	良好
実施例 10	9	9	40	無し	良好
実施例 11	9	9	40	無し	良好
実施例 12	9	9	40	無し	良好
実施例 13	9	9	40	無し	良好
実施例 14	9	9	40	無し	良好
実施例 15	9	9	40	無し	良好
実施例 16	9	9	40	無し	良好
実施例 17	9	9	40	無し	良好
実施例 18	9	9	40	無し	良好
実施例 19	9	9	40	無し	良好
実施例 20	9	9	40	無し	良好
比較例 1	9	9	40	赤褐色変	不良*1
比較例 2	9	8	60	赤褐色変	不良*1
比較例 3	8	6	80	無し	良好
比較例 4	8	8	60	赤褐色変	不良*1

*1: 銅残り有り

【0053】これから、本発明の本発明の化合物を添加した光重合性組成物は、銅張積層板に積層した後に経時させても、(1)実質的に赤変が無く、(2)実質的に感度の低下が無く、かつ(3)エッチング性が良好であり、更に、銅張積層板に積層させた直後の評価において、(4)感度が高く、(5)レジストパターンの密着性が良好である、ことが判る。

【0054】

【発明の効果】本発明の化合物を添加した光重合性組成物は、銅張積層板に積層した後に経時させても、(1)実質的に赤変が無く、(2)実質的に感度の低下が無く、かつ(3)エッチング性が良好であり、更に、銅張積層板に積層させた直後の評価において、(4)感度が高く、(5)レジストパターンの密着性が良好である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

H01L 21/027

H05K 3/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

J 6921-4E